

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-275137

(43)Date of publication of application : 30.11.1987

(51)Int.Cl.

C08J 7/16

D06M 14/00

H01B 1/20

(21)Application number : 61-252648

(71)Applicant : ACHILLES CORP

(22)Date of filing : 23.10.1986

(72)Inventor : ITO MAMORU
KATAGAWA YOSHIRO
TAJIMA HIROYUKI
SAWACHIKA YASUMASA
KIMURA MASANORI
MIZOGUCHI IKUO

(30)Priority

Priority number : 60247763 Priority date : 05.11.1985 Priority country : JP

(54) PREPARATION OF CONDUCTIVE COMPOSITE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain easily a composite having excellent durability in its conductivity, by polymerizing a monomer capable of forming an electron-conjugated polymer in the presence of an oxidative polymerization agent and a dopant in a treating liq. wherein a specific material to be made conductive is immersed.

CONSTITUTION: A conductive composite comprising a material to be made conductive and an electron-conjugated polymer is obtained by polymerizing a monomer which has conjugated double bonds in its molecular structure and can be polymerized by oxidation (e.g. pyrrole) in a treating liq. wherein a material to be made conductive consisting of a highly water-absorbing synthetic resin or fiber (e.g. nylon-6 film) is immersed in the presence of an oxidative polymerization agent (e.g. potassium peroxodisulfate) and, if necessary, a dopant (e.g. ferric chloride). This composite is useful as materials for preventing occurrence of static electricity such as IC packaging materials, working clothes and the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-275137

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月30日

C 08 J 7/16
D 06 M 14/00
H 01 B 1/20

7206-4F
6768-4L
Z-8222-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 導電性複合体の製造方法

⑮ 特 願 昭61-252648

⑯ 出 願 昭61(1986)10月23日

優先権主張 ⑰ 昭60(1985)11月5日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭60-247763

⑳ 発 明 者	伊 藤	守	足利市朝倉町241 オオクラハイツ503
㉑ 発 明 者	片 川	芳 郎	栃木市片柳町5-5-1
㉒ 発 明 者	田 島	裕 之	太田市大字島山2368
㉓ 発 明 者	澤 近	康 昌	足利市毛野新町4丁目5
㉔ 発 明 者	木 村	正 典	足利市南大町3365
㉕ 発 明 者	溝 口	郁 夫	足利市大沼田町1015-5
㉖ 出 願 人	アキレス株式会社 東京都新宿区大京町22番地の5		
㉗ 代 理 人	弁理士 細 井 勇		

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

導電性複合体の製造方法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

- (1) 合成樹脂又は繊維からなる被導電処理材を処理液中に浸漬し、該処理液中で電子共役系ポリマーを形成し得るモノマーと、酸化重合剤とに接触せしめ、ドーパントの存在下に前記モノマーを重合せしめて被導電処理材と電子共役系ポリマーとからなる導電性の付与された複合体を得ることを特徴とする導電性複合体の製造方法。
- (2) 被導電処理材が合成樹脂フィルム、合成樹脂シート又は合成樹脂成形品である特許請求の範囲第1項記載の導電性複合体の製造方法。
- (3) 被導電処理材が合成樹脂発泡体である特許請求の範囲第1項記載の導電性複合体の製造方法。
- (4) 被導電処理材が織布、不織布、編布あるいは綿状体である特許請求の範囲第1項記載の導電性複合体の製造方法。
- (5) 被導電処理材が合成繊維、天然繊維あるいは

無機繊維である特許請求の範囲第1項記載の導電性複合体の製造方法。

- (6) 電子共役系ポリマーを形成し得るモノマーが、ビロール、チオフェン、フラン、インドール、あるいはそれらの誘導体である特許請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の導電性複合体の製造方法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

〔産業上の利用分野〕

本発明は静電気防止用資材として、IC包装用資材、作業着、衣服等に利用される導電性複合体を製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

合成樹脂フィルム、シート、成形品、発泡体、繊維を基材とし、これに導電性付与処理を施して導電性材料を製造することは従来から行なわれており、このような導電性材料はその有する導電性及び基材の特質を生かしてIC包装用資材等の静電気障害防止用資材として利用されている。

従来この種の導電性材料は、導電性フィラーを

バインダー中に分散させた導電性塗料を塗布する方法、界面活性剤を基材中に練込むか、界面活性剤により表面処理する方法、金、パラジウム等の金属や酸化インジウム等の金属酸化物を蒸着する方法、ピロールを電解酸化重合する方法等により、導電性を付与して製造されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら導電性塗料を塗布する方法では塗料と基材との密着性が低いことから、摩擦により簡単に塗料がはがれ落ち、また界面活性剤を練込んだり塗布する方法によれば透明性に優れた導電性材料が得られるものの、導電性が湿度の大小に左右されるとともに、導電性が充分とはいえず、しかも導電性を長期間維持し得ない欠点を有していた。また金属、金属酸化物を蒸着する方法、ピロールを電解酸化重合する方法では蒸着や電解を行なうための製造コストが高くつくとともに複雑な製造装置を必要とし、しかも後者の方法はフィルム状、シート状の比較的小寸法の基材にしか適用できないという問題も有していた。

ルマール、ポリビニルブタール、ナイロンー6、イオン電解質モノマーの重合体あるいは該モノマーと他のモノマーとの共重合体等の低吸水性樹脂、ナイロンー66、ポリ塩化ビニル、ポリステレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン等の低吸水性樹脂等よりなるフィルム、シートや射出成形品、圧空成形品、真空成形品、押出成形品等の成形品が挙げられ、これらフィルム、シート、成形品において、上記樹脂を混合して用いることができる。更に合成樹脂発泡体も用いることができ、これら発泡体としては例えば軟質ウレタンフォーム、硬質ウレタンフォーム、ポリステレンフォーム、ポリエチレンフォーム、尿素樹脂フォーム、ポリ塩化ビニルフォーム、フェノール樹脂フォーム、イソシアヌレート樹脂フォーム、エポキシ樹脂フォーム等が挙げられる。また繊維よりなる被導電処理材としては合成繊維、天然繊維、無機繊維よりなるものが挙げられ、合成繊維としてはレーヨン、

本発明は上記の点に鑑みなされたもので、優れた導電性を有し、かつ導電性の耐久力に優れた導電性複合体を、きわめて容易に製造することができ更に被処理体が軟質フォームや不織布の場合には導電性複合体の柔軟性は処理前とかわらず、また揉んだり表面をこすったりしても導電粉等が脱落することがない優れた導電性複合体の製造方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の導電性複合体の製造方法は合成樹脂又は繊維からなる被導電処理材を処理液中に浸漬し、該処理液中で電子共役系ポリマーを形成し得るモノマーと、酸化重合剤とに接触せしめ、ドーパントの存在下に前記モノマーを重合せしめて被導電処理材と電子共役系ポリマーとからなる導電性の付与された複合体を得ることを特徴とする。

本発明に使用する被導電処理材は合成樹脂又は繊維よりなり、合成樹脂よりなる被導電処理材としてはポリビニルアルコール、セロファン、セルロースエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルホ

ナイロン等の低吸水性繊維、アラミド、キュブラ、アセテート、ビニロン、ポリエステル、アクリル、ポリウレタン等の低吸水性繊維等が挙げられこれらは混合して用いることができる。また天然繊維としては羊毛、絹、麻、綿等の繊維が挙げられ、無機繊維としてはガラス繊維、ロックウール、石棉糸等が挙げられ、これら天然繊維、無機繊維は相互にあるいは前記合成繊維と混合して用いることもできる。繊維よりなる被導電処理材としては上記繊維そのまま、あるいは上記繊維よりなる織布、不織布、編布等（ガラス布、石棉布を含む）や綿、ガラス綿、ロックウール、石棉等の綿状体が用いられる。また繊維そのままを用いる場合、長繊維、短繊維のいずれであってもよい。本発明において用いる被導電処理材を構成する合成樹脂、繊維は低吸水性のものが好ましく、電子共役系ポリマーを形成するモノマーの被導電処理材中への浸透性が高いため、被導電処理材中に電子共役系ポリマーが形成され、耐久性の非常に優れた導電性複合体が得られる。また低吸水性の材質を用い

る場合でも、コロナ放電処理、プラズマ処理等を実施すると電子共役系ポリマーを形成するモノマーの浸透性が向上し、より耐久性を向上できる。

本発明において電子共役系ポリマーを形成し得るモノマーとは分子構造中に共役二重結合を有するものであって酸化によって重合を起こす物質をいい、代表的なものとしては5員複素環式化合物が挙げられる。この5員複素環式化合物として本発明に好適に用いられるのは、ピロール、チオフェン、フラン、インドール又はそれらの誘導体、例えばN-メチルピロール、3-メチルチオフェン、3-メチルフラン、3-メチルインドール等であるが、もとよりこれらに限定されない。これらは単独で使用することもできるし、混合して使用してもよい。これらのモノマーはドーパントの存在下に酸化重合剤と接触せしめることにより重合される。ドーパントとしては一般に使用されるアクセプター性のドーパントなら全て使用できる。アクセプター性のドーパントとしては塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン類；五弗化リン等のルイス酸

；塩化水素、硫酸等のプロトン酸；塩化第二鉄等の遷移金属塩化物；過塩素酸銀、弗化ホウ素銀等の遷移金属化合物等が挙げられる。酸化重合剤としては過マンガン酸あるいは過マンガン酸カリウム等の過マンガン酸(塩)類；三酸化クロム酸等のクロム酸類、硝酸銀等の硝酸塩類；塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン類；過酸化水素、過酸化ベンゾイル等の過酸化物類；ペルオクソ二硫酸、ペルオクソ二硫酸カリウム等のペルオクソ酸類、ペルオクソ酸塩類；次亜塩素酸、次亜塩素酸カリウム等の塩素酸類、酸素酸塩類；塩化第二鉄等の遷移金属塩化物；酸化銀等の金属酸化物類が挙げられる。これらの酸化重合剤のうちハロゲン類、ペルオクソ酸(塩)類、遷移金属塩化物等はドーパントとしての作用を有するため、これらを酸化重合剤として用いた場合には、特に他のドーパントを併用する必要はないが、前記ドーパントと併用すると更に導電性を向上することができる。

本発明方法は被導電処理材を処理液中に浸漬し、該処理液中で電子共役系ポリマーを形成し得るモノ

マーと酸化重合剤とを接触せしめる。被導電処理材を処理液で処理する方法としては例えば①モノマーと酸化重合剤及び必要によりドーパントを含有する処理液に、モノマーが実質的に重合する前に被導電処理材を浸漬する方法、②酸化重合剤と必要によりドーパントを含有する処理液と、モノマーを含有する処理液に被導電処理材を順次浸漬する方法、③酸化重合剤と必要によりドーパントを含有する処理液に被導電処理材を浸漬した後、この処理液中にモノマーを添加する方法等が挙げられる。①の方法によれば処理時間を短縮することができる。また酸化重合剤はモノマーに比べて被導電処理材への浸透性が低いため、②、③の方法のようにモノマー含有処理液による処理と酸化重合剤含有処理液による浸漬処理を別に行なう方法を採用し、酸化重合剤含有処理液による浸漬処理を先に行なうことにより特に低吸水性の被導電処理材の場合、ポリマーの被導電処理材中への含浸度が向上することによって、より耐久性のある導電性が付与される。

モノマー、酸化重合剤が液体の場合、上記処理液としてこれらをそのまま用いることもできるが、モノマー、酸化重合剤をそのまま用いた場合、特にモノマーと酸化重合剤を混合した処理液中に被導電処理材を浸漬する方法では処理液中でのポリマーの生成が速く、被導電処理剤とポリマーとの複合体の形成が妨げられて十分な導電性が付与されない慮れがあるため、モノマー、酸化重合剤を適当な溶媒で希釈して用いることが好ましい。この溶媒としては水や一般に用いられる有機溶媒が用いられ、有機溶媒としては例えばメタノール、エタノール等の脂肪族アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等の脂肪族ケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等の含窒素化合物、あるいはこれらの混合物が挙げられ、これら溶媒の中からモノマー、ドーパント、酸化重合剤及び被導電

処理材に応じて適宜選択して用いる。処理液中のモノマー濃度、酸化重合剤濃度は被導電処理材の材質、所望する電導度の大きさによっても異なるが、モノマー濃度は 5×10^{-2} ～1モル濃度程度とすることが好ましく、酸化重合剤濃度は 1×10^{-2} ～1モル濃度程度とすることが好ましい。またドーパント濃度は 1×10^{-4} ～ 1×10^{-2} モル濃度程度が好ましい。被導電処理材を処理液に浸漬する際の処理液温度は、付与される導電性をより向上する上で $-5 \sim 30^\circ\text{C}$ が好ましく、特に $-5 \sim 5^\circ\text{C}$ が好ましい。また被導電処理材の浸漬時間は被導電処理材の材質、所望する電導度の大きさによっても異なるが、通常1分～1時間程度である。

本発明を実施するに当っては特別な装置を必要とはせず、例えば第1図に示す如き簡単な装置が用いられる。

この装置は処理槽1とモノマー溶液供給口2、酸化重合剤溶液供給口3、攪拌機4、処理液排出口5とを備え、処理槽1は上部が開口し、ここから被導電処理材6を処理液7中に浸漬できるよう

に構成されている。

この装置による被導電処理材6の処理は例えば次のようにして行なわれる。

まず酸化重合剤溶液供給口3よりドーパント作用を有する酸化重合剤又はドーパントを含む酸化重合剤溶液を処理槽1に供給し、この中に被導電処理材6を浸漬する。次いでモノマー供給口2よりモノマー溶液（例えばビロール水溶液）を供給し、攪拌機4によりすばやく混合せしめた後、ゆるやかに攪拌しながら処理液7中に被導電処理材6を浸漬保持する。このようにして被導電処理材6をモノマーと酸化重合剤とに接触せしめ、ドーパントの存在下にモノマーを重合せしめて被導電処理材6と電子共役系ポリマーとの複合体が形成される。この電子共役系ポリマーの生成により被導電処理材6に導電性が付与される。また処理液7中にドーパントが不純物として混在するためドーピング効果により導電性が向上し、より大きな導電性が付与される。

尚、被導電処理材6が成形品である場合にも上

記と同一の装置が用いられる。

〔作用〕

本発明においては被導電処理材を処理液中に浸漬して電子共役系ポリマーを形成し得るモノマーと酸化重合剤とにドーパントの存在下で接触せしめることにより、通常酸化重合剤とモノマーあるいは比較的低分子量のポリマーが被導電処理材中に浸透して該処理材中で重合し、被導電処理材中に電子共役系ポリマーが形成された複合体が得られるが、ポリマーが被導電処理材中に一部浸透して形成されている場合、被導電処理材の表面にのみポリマー層が形成されている場合も本発明に含まれる。

〔発明の効果〕

本発明は被導電処理材を処理液中に浸漬し、該処理液中で電子共役系ポリマーを形成し得るモノマーと酸化重合剤とに接触せしめ、ドーパントの存在下に前記モノマーを重合せしめて電子共役系ポリマーと被導電処理材とからなる複合体を形成し、電子共役系ポリマーにより導電性を付与する

ものであるから、従来法に比べて導電性複合体の製造が容易である。また本発明は被導電処理材を処理液中に浸漬して該処理液中で電子共役系ポリマーと被導電処理材との複合体を形成する方法を採用したことにより、全体的に均一な導電性を付与できしかも基体との密着性も良好な優れた導電性複合体を提供できる。

本発明によれば、その実施に用いる装置はきわめて簡単な構造ですみ、製造コストも安価である。また被導電処理材としてフィルム状、シート状、繊維状、布状のもののみならず、合成樹脂成形品、合成樹脂発泡体の如き複雑な形状品やその他、長尺寸法品、大型製品にも適用でき、多種類、広範囲の導電性複合体を容易かつ安価に製造できる効果がある。

更に本発明は、被導電処理材として透明なものを用いた場合でも、その透明性を損うことなく導電性を付与でき、従って導電性、透明性に優れた複合体を製造することが可能である。

〔実施例〕

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

1 l のガラス製ビーカーに 0.1 M ペルオクソ二硫酸カリウム水溶液 500 ml を入れ、この中に厚さ 30 μm のナイロン-6 フィルムを浸漬し、次いで 0.2 M のピロール水溶液 100 ml を加えて 2 ~ 3 $^{\circ}\text{C}$ に保持しながらマグネチックスターラーで攪拌し、所定時間 (3 分、5 分、10 分の 3 種) 浸漬して取出し、灰色の透明性のあるフィルムを得た。この 3 種のフィルムを蒸留水で洗浄し、60 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間乾燥した後、表面抵抗値、可視光線透過率を測定したところ、所望の導電性、透明性を有することが認められた。これらの結果を第 1 表に示す。

実施例 2

実施例 1 と同様のビーカーに塩化第二鉄の 0.1 M 水-メタノール溶液 (水:メタノール = 8:2) 500 ml を入れ、この中に厚さ 50 μm のポリビニルアルコールフィルムを浸漬し、次いでインド-

らの結果を第 1 表に示す。

実施例 4

1 l のガラス製ビーカーに実施例 1 と同様のペルオクソ二硫酸カリウム水溶液 500 ml を入れ、この中に厚さ 20 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムを浸漬し、次いで実施例 1 と同様のピロール水溶液 100 ml を加え、攪拌下に 2 ~ 3 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間保持して灰色の透明性のあるフィルムを得た。このフィルムを蒸留水で洗浄し、100 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間加熱乾燥した後、表面抵抗値、可視光線透過率を測定したところ、所望の導電性、透明性を有することが認められた。これらの結果を第 1 表に示す。

実施例 5

1 l のガラス製ビーカーに 0.1 M ペルオクソ二硫酸カリウム 500 ml と 0.2 M ピロール水溶液 100 ml を入れ、直ちにこの中に JIS 染色堅ろう度試験用ナイロン布 (JIS L0803 準拠) を浸漬して攪拌下で 2 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間保持した。次いでこの布を蒸留水で洗浄し、60 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間乾

ルの 0.1 M 水-メタノール溶液 (水:メタノール = 8:2) 100 ml を加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら 2 ~ 3 $^{\circ}\text{C}$ に保持して 1 時間浸漬し、灰緑色の透明性のあるフィルムを得た。このフィルムを実施例 1 と同様に洗浄、乾燥した後、表面抵抗値、可視光線透過率を測定した結果、所望の導電性、透明性を有することが認められた。これらの結果を第 1 表に示す。

実施例 3

第 1 図に示す装置を用い、25 $^{\circ}\text{C}$ の 0.01 M ペルオクソ二硫酸カリウム水溶液 10 l を酸化重合剤供給口 3 より処理槽 1 へ供給し、この中に IC 自動装着用の硬質ポリ塩化ビニル成形品 (厚さ 500 μm) を 1 時間浸漬し、次いで液温を 2 ~ 3 $^{\circ}\text{C}$ に冷却してモノマー供給口 2 より 3 $^{\circ}\text{C}$ の 0.01 M ピロール水溶液 2 l を加えて攪拌下に 1 時間浸漬し、灰色の透明性のある成形品を得た。この成形品を蒸留水で洗浄後、室温で 5 時間放置して乾燥させ、表面抵抗値、可視光線透過率を測定したところ所望の導電性、透明性を有していた。これ

乾燥した後、表面抵抗値を測定したところ、所望の導電性を有することが認められた。結果を第 1 表に示す。

実施例 6

0 ~ 2 $^{\circ}\text{C}$ に保持した 0.2 M 塩化第二鉄水溶液 1000 ml 中に、10 mm \times 200 mm \times 200 mm の白色軟質クレタフォーム (密度 2.0 kg/ m^3) を浸漬し、ハンドローラーで押しつぶして内部気泡を追い出し、クレタフォーム中に塩化第二鉄水溶液を含浸させた。次に 0.2 M ピロール水溶液 200 ml を添加し、混合液を攪拌しながら 0 ~ 2 $^{\circ}\text{C}$ に保持した。フォーム内に含浸された溶液の組成が液相の組成と同一になるように再びクレタフォームをハンドローラーで押しつぶしながら 30 分間保持した。しかる後、クレタフォームを取り出し、蒸留水で洗浄後乾燥して表面が若干灰色がかったフォームを得た。このフォームの表面抵抗値の測定結果を第 2 表に示す。更にクレタフォームの硬さを導電処理前と処理後で JIS K6401 に基いて測定した。その結果、処理前

10.3 kgf/314 cm²で、処理後10.5 kgf/314 cm²であり、処理前後で硬さの差はなかった。

実施例7

0～2℃に保持した0.2M塩化第二鉄水溶液1000 ml中に3 mm×200 mm×200 mmのガラス繊維布(ガラス長繊維をバインダーを用いてプレスしてシート状としたもの)を浸漬し、次いで0.2Mピロール水溶液200 mlを添加し、この混合溶液を均一に攪拌しながら0～2℃で30分間保持した。しかる後ガラス繊維布を取り出し、蒸留水で洗浄後乾燥し、表面抵抗値を測定した。結果を第2表に示す。

第1表

実施例	表面抵抗値 表1 Ω/cm (25℃, 50%RH)	可視光線透過率 表2 %
1	2.5×10^4 表3 5.0×10^3 表4 2.8×10^3 表5	61 表3 42 表4 22 表5
2	1.8×10^3	65
3	4.0×10^4	60
4	1.5×10^3	48
5	6.5×10^4	—

表1 高抵抗計で測定した。

表2 分光光度計により波長400～800 nmで測定した値の積分値の比で表わした。

表3 浸漬時間3分間

表4 浸漬時間5分間

表5 浸漬時間10分間

第2表

	表面抵抗値 表1 Ω/cm (25℃, 50%RH)
実施例 6	4×10^4
7	4.5×10^4

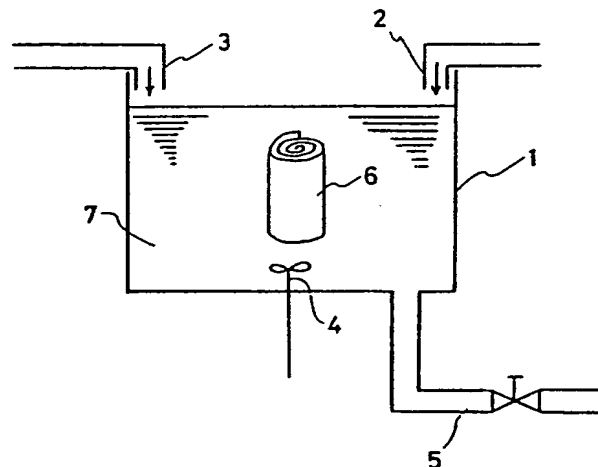
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施に用いる製造装置の一例を示す略図である。

6……被導電処理材 7……処理液

特許出願人 アキレス株式会社
代理人 弁理士 細井 勇

第1図



6: 被導電処理材
7: 処理液

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-507225

(43) 公表日 平成10年(1998) 7月14日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 G 61/12

識別記号

F I

C 0 8 G 61/12

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平8-522172
(86) (22) 出願日 平成7年(1995) 9月15日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 7月18日
(86) 国際出願番号 PCT/KR 95/00120
(87) 国際公開番号 WO 96/22317
(87) 国際公開日 平成8年(1996) 7月25日
(31) 優先権主張番号 1995/837
(32) 優先日 1995年1月19日
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CN, JP

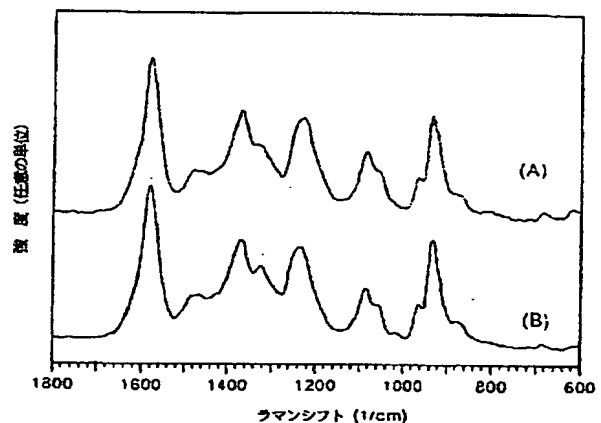
(71) 出願人 財団法人韓国科学技術研究院
大韓民国ソウル特別市城北区下月谷洞39-1番地
(72) 発明者 キム, チュン・ユブ
大韓民国ソウル特別市江南区三聖洞78-4番地 青丘アパート101-1403
(72) 発明者 リー, ジュン・ヨン
大韓民国ソウル特別市城北区下月谷洞39-1番地
(72) 発明者 キム, ドン・ヨン
大韓民国ソウル特別市城北区下月谷洞39-1番地
(74) 代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

(54) 【発明の名称】 可溶性の電気伝導性ポリピロール及びその製造方法

(57) 【要約】

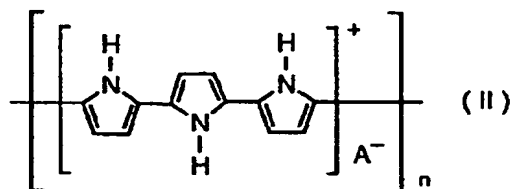
A⁻ = (α) である構造式 (II) で表されたポリピロールであり、ピロールモノマーを、酸化剤の存在下で、ドーパントとしてドデシルベンゼンスルホン酸を含有する水溶液を用いて重合する工程を含み、容易に有機溶媒に溶解するポリピロールを与える方法により合成するポリピロール。

FIG. 2

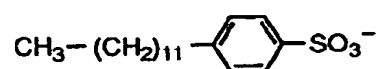


【特許請求の範囲】

1. 下記の構造式 (II) :



(式中、A⁻は下記式：

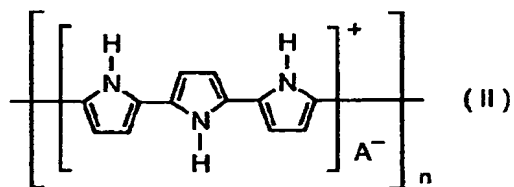


で表される)

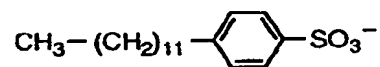
で表される可溶性の電気伝導性ポリピロール。

2. m-クレゾール溶液中の固有粘度、30℃で約0.07~0.3dl/gを有する、請求項1記載の可溶性の電気伝導性ポリピロール。

3. 下記の構造式 (II) :



(式中、A⁻は下記式：



で表される)

として表された可溶性の電気伝導性ポリピロールを製造する方法であって、下記の構造式 (I) :



で表されるピロールモノマーを、過硫酸塩酸化剤の存在下で、ドーパントとして

ドデシルベンゼンスルホン酸を含有する水溶液を用いて重合する工程を含む方法

。

4. 前記の酸化剤がペルオクソ2硫酸アンモニウム又はペルオクソ2硫酸カリウムである、請求項3記載の方法。

5. 前記の酸化剤を前記のピロールモノマー1 mol 当り約0.05～約0.5 mol の量で添加する、請求項3記載の方法。

6. 前記のドデシルベンゼンスルホン酸を、前記のピロールモノマー1 mol 当り約0.1～約1.0 mol の量で添加する、請求項3記載の方法。

【発明の詳細な説明】

可溶性の電気伝導性ポリピロール及びその製造方法技術分野

本発明は、溶解性が優れており、そのためキャストイングしてフィルムに及び溶液スプレーして被膜にできる、電気伝導性ポリピロールに関する。また、本発明は、水性の溶液中でドデシルベンゼンスルホン酸（DBSA）の存在下でピロールモノマーを重合させることにより、可溶性の電気伝導性ポリピロールを製造する方法に関する。

従来技術

ポリピロールは高電気伝導性で、かつ空気中で安定なため、電気伝導性被膜材料及び塗料、電池用の電極材料、半導体部品、固体電解コンデンサー用の電解質、太陽用エネルギーを電気に変えて利用する太陽電池などをはじめとする多くの目的に有用である。したがって、最近、広範囲の研究がポリピロールの合成及び応用に向けられている。

しかし、ポリピロールのヘテロ環性の面構造の強い分子間相互作用が、ポリピロールを溶媒に溶解することだけでなく、融解することも事実上不可能にしているため、その実用的な加工及び適用には多くの制限がある。

ポリピロールは、電気化学的又は化学的重合技術により、容易に合成することができる。

均一で機械的性質に優れたポリピロールのフィルムは、電気化学的な重合技術により得られる。これらの技術では、大きな面積のフィルムを得るために対応する大きな電極が必要である。加えて、均一な厚いフィルムを電気化学的重合技術により合成するのは困難である。さらに、電気化学的に合成したポリピロールのフィルムは、いつもでこぼこな（ぶどうの房の

ような形状）表面を有し（図1A）、ポリピロールフィルムをマイクロデバイスの電極材料として用いる場合に、電極間の距離が異なっていて、そのため特定の箇所では過供給された電流が流れるため、電氣的及び電子的機能を制御することを困難にしている。

化学的な重合技術用には、ポリピロールは粉末として得られ、それは不溶性であるので、それ単味ではフィルムに形成できない。化学酸化反応によるピロールモノマーの重合反応は、一般的には、過硫酸塩酸化剤及びドーパントとして働く酸の添加により達成し、酸アニオンでドーピングしたポリピロールを得る。また、ポリピロール粉末は、 FeCl_3 を酸化剤、そして2-ナフタレンスルホン酸又はp-トルエンスルホン酸をドーパントとして用いて、得られることも報告されている。しかし、得られた粉末は、いかなる有機溶媒にも溶解しなかった。

広範囲の研究が、ポリピロールに加工性を与えるために行われた。それらの大部分は、ピロールモノマーの改質によって分子間相互作用を弱めることで、得られるポリピロールに溶解性を与える方向に進んでいる。例えば、ポリピロールの溶解性での成功例は、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 11, 725, (1989)に報告されており、それは、オクチルのような長鎖のアルキル基をピロールモノマーに結合することにより達成している。しかし、ピロール誘導体を合成することは困難であり、非置換ピロールに比べてコストがかかり過ぎる。加えて、改質ポリピロールは、電気伝導性が非常に小さく、その実用例は本当に珍しい。

本発明の実施の形態

本発明の目的は、可溶性の電気伝導性ポリピロールを提供することである。

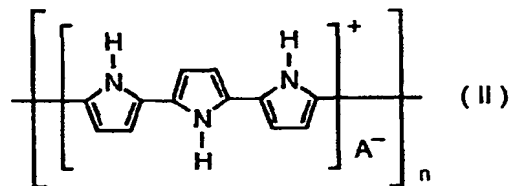
本発明のさらなる目的は、非常に平滑な表面を有するフィルムにキャスト

ティング可能な、可溶性のポリピロールを提供することである。

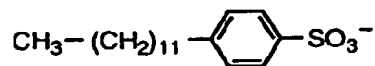
本発明のさらなる目的は、ポリピロールを製造する方法を提供することである。

。

本発明の態様の一つによれば、下記の構造式 (II) :



(式中、 A^- は下記式：



で表される)

で表される可溶性の電気伝導性ポリピロールを提供する。

本発明の他の態様によれば、構造式 (II) として表された可溶性の電気伝導性ポリピロールを製造する方法であって、下記の構造式 (I) :



で表されるピロールモノマーを、酸化剤の存在下で、ドーパントとしてドデシルベンゼンスルホン酸を含有する水溶液を用いて重合する工程を含む方法を提供する。

図面の簡単な説明

図1Aは、粗い表面を示す電気化学的に合成したポリピロールのフィルムの原子間力マイクログラフ (AFM) である；

図1Bは、平滑な表面を示す、本発明の製造法によりポリピロールをキャストリングすることにより作成したフィルムのAFMである；

図2は、電気化学的に合成したポリピロール (A) 及び本発明の方法によって合成した可溶性ポリピロール (B) の2つのFT-ラマンスペクトルである；

図3は、ポリ (メチルメタクリル酸) (PMMA) /ポリピロール配合中のPMMAの重量分率に対する本発明のポリピロールの電気伝導度のプロットである。

本発明の実施の態様

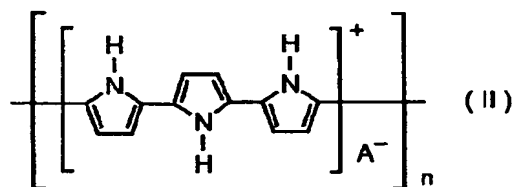
本発明のポリピロールは、有機溶媒に可溶性であり、そのため、その優れた溶解性のおかげでスプレーコーティング可能であり、電気伝導性複合体に加工することができる。

本発明の可溶性ポリピロールは、平滑な表面を有するフィルムにキャストリング可能である。これ以降、「可溶性ポリピロール」という用語は、いかなる所望

の厚さ及び大きさをも有することができるフィルムに形成し得ることを意味する。

。

本発明は、下記の構造式 (II) :



で表されるポリピロールを提供する。

本発明のポリピロールでは、ドデシルベンゼンスルホン酸の解離から生じる A⁻ で示されるアニオンは、重合体中にドーピングしたドーパントとして働き、それに電気伝導性を与える。このドーパントは、ポリピロール分子の間に位置し、かつピロールモノマーの5倍の大きさの分子量を有するため、そのことが該ポリピロール分子を互いに直接接触させるのを防い

でいる。こうして、ドーパントはポリピロールの分子間相互作用を大きく減少させ、ポリピロールの溶解性を大きく改良することになる。ピロール繰り返し単位3又は4個当たり1個のアニオンがドーピングされることは当業者には既知である。

本発明によるポリピロール粉末は、ジクロロメタン及びm-クレゾールのような弱極性有機溶媒、並びにテトラヒドロフラン (THF) 及びジメチルホルムアミド (DMF) のような極性溶媒に溶解する。また、ポリピロールの全量を基にして100~200重量%の量でドデシルベンゼンスルホン酸を添加することを条件として、それらをクロロホルムに溶解することもできる。

一般的に高分子の分子量を計測するのに用いられる、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) は、酸化状態にあるドーピングされた電気伝導性高分子には効果的ではない。さらに、マーク-ホーウインク (Mark-Houwink) の式に必要な K 及び α の値がポリピロールについて知られていないため、固有粘度測定により分子量を決定できない。

しかし、本発明によるポリピロールを溶解しているm-クレゾール溶液中の固有粘度は、30℃で約0.07~0.3dl/gであり、それはPolymer 34, 3139(1

993)に、Y. Cao and P. Smith によって報告されているように、可溶性のポリアニリン0.18~2.62dl/gよりも低い。

そのような低固有粘度は、本発明による可溶性ポリピロールの分子量がそれほど大きくないことを意味する。

本発明による可溶性ポリピロールは、過硫酸塩酸化剤の存在下でピロールモノマーを重合することにより製造する。より詳細には、蒸留水中のドデシルベンゼンスルホン酸及びピロールモノマーの溶液に、過硫酸塩酸化剤を、温度-5~20℃で24時間定温でインキュベーター中で攪拌しな

がら徐々に添加する。その後、重合反応を停止するためにメタノールを添加する。合成された粉末状のポリピロールをろ過し、蒸留水で何回も洗浄し、その後メタノールで洗浄した。

ピロールの重合反応でのドデシルベンゼンスルホン酸の濃度は、ピロールモノマーのモル量に基づいて0.1~1.0molのオーダーが好ましい。

過硫酸塩酸化剤として、ペルオクソ2硫酸カリウム又はペルオクソ2硫酸アンモニウム、好ましくはペルオクソ2硫酸アンモニウムを本発明で用いる。ペルオクソ2硫酸塩酸化剤を、好ましくはピロールモノマー1mol当り0.1~0.5mol、より好ましくはピロールモノマー1mol当り0.1~0.2molで添加する。この範囲内で濃度が増加するにつれ、キャストリングにより得られたフィルムの電気伝導度及び製造収率は増加するが、その溶解性は減少する。ピロールモノマーに対する過硫酸塩酸化剤のモル分率が0.5以上である場合、溶解性は著しく減少する。その一方で、モル分率が0.1以下である場合、注型フィルムの電気伝導度は 10^{-6} S/cm以下に落ちるが、溶解性は向上する。

図1Aに示される、でこぼこの表面を有する電気化学的に重合したポリピロールフィルムと対照的に、図1Bに示すように、本発明のポリピロールが有機溶媒に溶解している溶液をキャストリングして、フィルムを形成した場合、本発明の方法によって製造したポリピロールは、でこぼこの全くない平滑な表面を有している。この事実から、良好な電気伝導度と平滑な表面は、本発明によって製造した可溶性の電気伝導性ポリピロールを何かの表面に被覆した場合に得ることがで

きることが明らかである。結果として、本発明のポリピロールをより広範囲に用いることができる。例えば、本発明によるポリピロールフィルムは、表面のデコボコを全く有さ

ず、それが非常に小さなギャップの電極対として用いる電気化学的に重合させたポリピロールフィルムで深刻な問題であるので、こうして、電極間で距離が変わらない素晴らしい電極材料として用いることができる。

本発明のポリピロール溶液をキャストリングすることにより得られたフィルム、及び電気化学的に重合させたポリピロールフィルムのFT-ラマンスペクトルを図2に示す。これらのスペクトルは、完全に同一であり、本発明によって製造した可溶性のポリピロールの化学構造と電気化学的に重合したポリピロールのそれとは同一であることを示している。

本発明のポリピロールが電気化学的に合成したポリピロールと化学構造が同一であるのに係らず、溶解性がなぜ異なるのかという1つの理由は、それらが分子量及び／又は架橋密度で互いに異なるためであると信じられている。溶解性から明らかのように、本発明の方法は、電気化学的重合方法と比較するとほとんど分子間架橋を発生させない。本発明によれば、ポリピロールの分子量は、酸化剤の濃度により制御することができる。対照的に、電気化学的な重合反応又は化学的な重合反応により得られたポリピロールは、その絶対的な不溶性のためにその分子量を測定することはできない。

反応温度並びにドデシルベンゼンスルホン酸及び過硫酸塩酸化剤の濃度を含む反応条件を制御することにより、本発明の方法により得られた可溶性ポリピロールの有機溶媒中の溶解性及びその電気伝導度を調整することができる。

本発明の可溶性ポリピロールは平滑な表面を有するフィルムにキャストリング可能である。

電気伝導性材料の表面が平滑であるほど、その電磁氣的機能はより均一になり、それでマイクロデバイスを高い再現性で形成し得る。

加えて、他の高分子材料と配合して、接着性又は強度を向上させる場合、平滑

な表面の電気伝導性材料は、例えば、ガラス又は高分子フィルム上にコーティングすることにより、優れた電気機能を有して容易に形成することができる。この場合、ポリピロール被膜の厚さを制御することにより、透明ITOガラス板と同等な透明電極板を得ることが可能である。

加えて、本発明の可溶性ポリピロールの重要性の1つは、ポリスチレン（PS）、無定形ナイロン及びポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）のような有機溶媒に溶解し得る各種の汎用高分子と溶液－配合して、良好な機械特性を備えた電気伝導性フィルムを形成することができることである。

上記のように、本発明の方法により得られた電気伝導性高分子は、有機溶媒に容易に溶解するため、優れた加工性を示し、それで電池の電極材料、半導体部品、固体電解コンデンサー用の電解質、太陽用エネルギーを電気に変えて利用する太陽電池などをはじめとする広範囲の用途に適用し得る。

本発明のよりよい理解は、下記の実施例により得られるが、それらはより詳細に説明するためであって、本発明を制限するものではない。

実施例

実施例 I

ドデシルベンゼンスルホン酸24.3g（0.0745mol）を脱イオン水300mlに溶解し、該溶液を反応器に注ぎ、その後、温度5℃でインキュベーター中に置いた。水素化カルシウムで乾燥し、減圧下で蒸留したピロールモノマー10g（0.149mol）を得られた溶液に添加し、その後、機械式スターラーで激しく20分間攪拌した。この溶液に、脱イオン水100ml中のペルオクソ2硫酸アンモニウム3.65g

（0.016mol）を5分かけて添加し、攪拌しながら16時間反応させた。メタノール300mlの添加により反応を停止させ、該溶液をろ過して、微細なポリピロール粉末を得た。ポリピロール粉末を、過剰な脱イオン水及びメタノールで洗浄し、ろ過して、純ポリピロールを得た：収率20.8%。

m-クレゾール、クロロホルム、THF及びDMF中のポリピロールの溶解度を、それぞれ試験し、結果を表1に示した。

純ポリピロール粉末を圧縮して作成した薄いディスク状の試料、クロロホルム中のポリピロール溶液をキャストリングして作成したフィルム(厚さ: $100\text{ }\mu\text{m}$)を用いて、定電流下に4電極法で電圧を検知し、これらの電気伝導度を調べ、結果を表2に示した。

表1に示したように、本発明によって製造したポリピロールは、 m -クレゾール、THF及びDMFによく溶解するが、クロロホルムにはしない。後者では、ドデシルベンゼンスルホン酸を、ポリピロール重量を基にして50重量%の量でさらに添加すると、ポリピロールは非常によく溶解した。

実施例II

ペルオクソ2硫酸アンモニウム7.3g(0.032mol)を用いた以外は、純ポリピロール粉末を実施例Iと同様の方法で調製した。収率63.6%

溶解性及び電気伝導度分析の結果を、それぞれ表1及び2に示した。

表1に示したように、本実施例で調製したポリピロールは、実施例Iで調製した高分子より、 m -クレゾール、THF及びDMFに優れた溶解性を有するが、クロロホルムには溶解しない。後者では、ドデシルベンゼンスルホン酸を、ポリピロール重量を基にして50重量%の量でさらに添加

すると、ポリピロールは非常によく溶解した。表2に示すように、本実施例のポリピロールフィルムは、実施例Iのそれに対して約700倍高い電気伝導性を有する。圧縮粉末の場合は、実施例IIの電気伝導度は実施例Iのそれに対して約360倍高い。結果として、実施例IIのポリピロールフィルム及び粉末の電気伝導度は、これらの実施例Iのポリピロールフィルム及び粉末に比してより改良されている。

比較例I

ペルオクソ2硫酸アンモニウム18.25g(0.080mol)を用いた以外は、純ポリピロール粉末を実施例Iと同様の方法で調製した。収率87.6%

溶解性及び電気伝導度分析の結果を、それぞれ表1及び2に示した。

その電気伝導度は、圧縮した時は高い値 14.4 S/cm であるが、その粉末は有機溶媒に低溶解性である。こうして、フィルムにキャストリング可能な溶液を、

これらの溶媒を用いて得ることができなかった。

表1. 可溶性ポリピロールの溶解度

	溶媒			
	m-クレゾール	THF	DMF	クロロホルム
実施例I	CS	CS	CS	PS (CS [*])
実施例II	CS	CS	CS	PS (CS [*])
比較例I	PS	IS	IS	IS

PS: 部分的に可溶性 CS: 完全に可溶性

IS: 不溶

CS^{*}: ドデシルベンゼンスルホン酸を一定量添加した後は、完全に可溶性である

表2. 可溶性ポリピロール及びクロロホルム溶液からのフィルムの伝導度

	伝導度 (S/cm)	
	圧縮粉末	フィルム
実施例I	2.97×10^{-3}	1.25×10^{-2}
実施例II	1.10	8.90
比較例I	14.35	キャスト不能

実施例III

ポリサイエンス (Polyscience, Inc.) が「IV: 1. 3」の名前で販売したポリメチル (メタクリレート) と調合して、実施例IIで得られたポリピロールを、各種の濃度比で、ドデシルベンゼンスルホン酸とともにクロロホルムに溶解して、フィルムにその後キャストする溶液配合物を得た。これらのフィルムの電気伝導度を4電極法で測定した。結果を図3に示す。

図3にプロットしたように、ポリピロールの含有量が、16. 7、28. 6、37. 5及び50重量%であると、電気伝導度は、それぞれ、 1.5×10^{-1} 、 6.6×10^{-1} 、 7.6×10^{-1} 及び1.6 S/cmであり、それはポリピロールのより高い含有量はより高い電気伝導度となることを示している。加えて、ポリピロール50重量%までは、まだ高機械強度のフィルムを与える。

ここに開示された本発明の他の特徴、長所及び実施の態様は、当業者にはこの先の開示事項を読んだあとは難なく明らかであろう。この点では、本発明の特定の実施の態様は非常に詳細に記載されているが、これらの実施の態様の変化の範囲及び改良は、本発明の記載及び請求の範囲の本質及

び範囲から離れることなく行うことができる。

実施例IV

実施例IIのポリピロールでキャストリングすることにより作成したフィルム、通常のポリピロール（ポリピロール-D S）及びポリアニリンの機械的性質を下記の表3に示す。

表 3

機械特性	ポリピロール -DBSA ^{*1}	ポリピロール -DS ^{*2}	非伸縮 ポリアニリン ^{*3}
破断時の 引張り強さ (MPa)	17.0	68.5	54.4
弾性率 (MPa)	1945	-	-
破断時の伸び (MPa)	0.9	7.7	-

*1:ドデシルベンゼンスルホン酸

*2:ドデシルスルホン酸イオン J. M. Ko, H.W. Rhee and C.Y. Kim, Makromol. Chem. Macromol. Symp., 33, 353-359 (1990)

*3: "Conjugated Polymers and Related Materials", ed. W.R. Salaneck, I. Lundström, B. Rånby, 1993, 92

表3から明らかなように、本発明によるポリピロールは、電気化学的に合成したポリピロールフィルム及び注型ポリアニリンフィルムと機械的性質で匹敵する。

。

【図1】

FIG. 1A

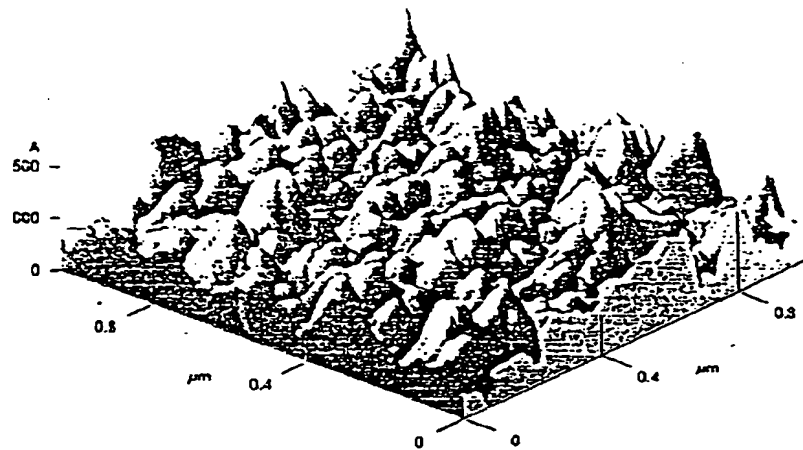
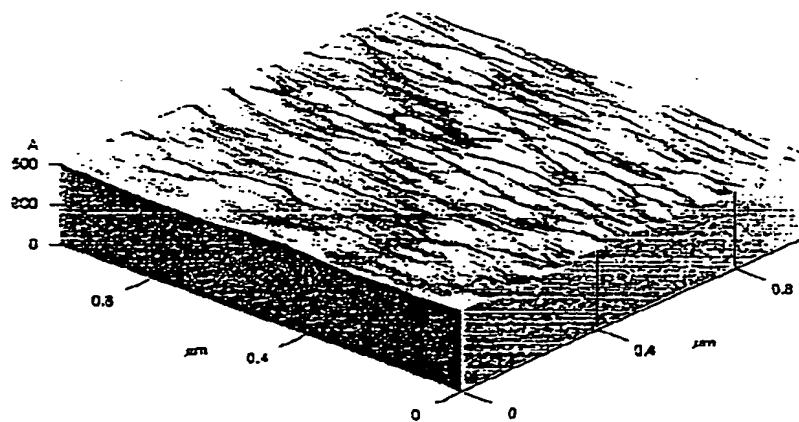
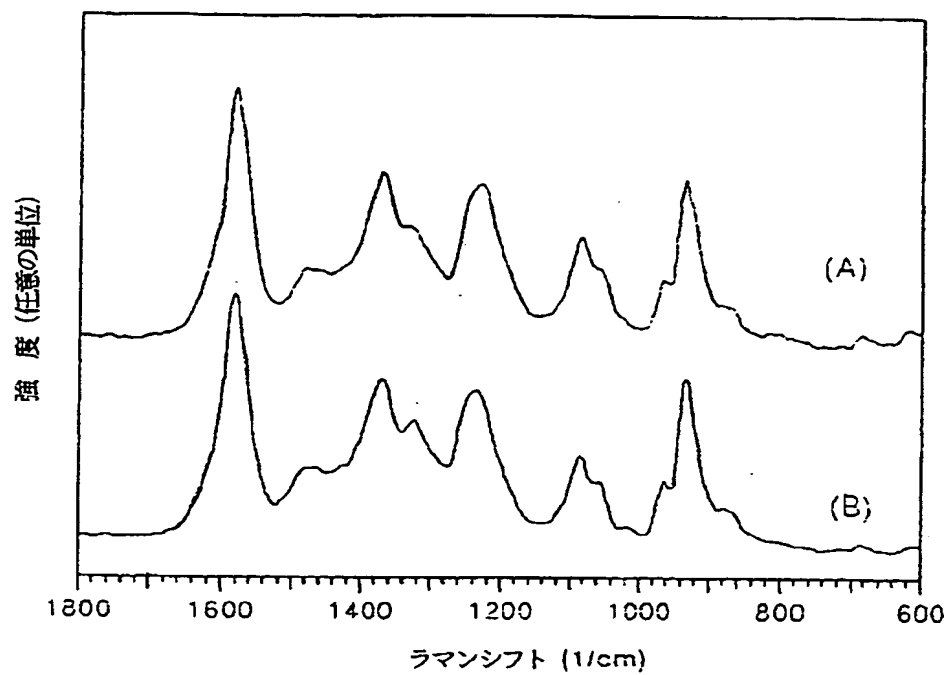


FIG. 1B



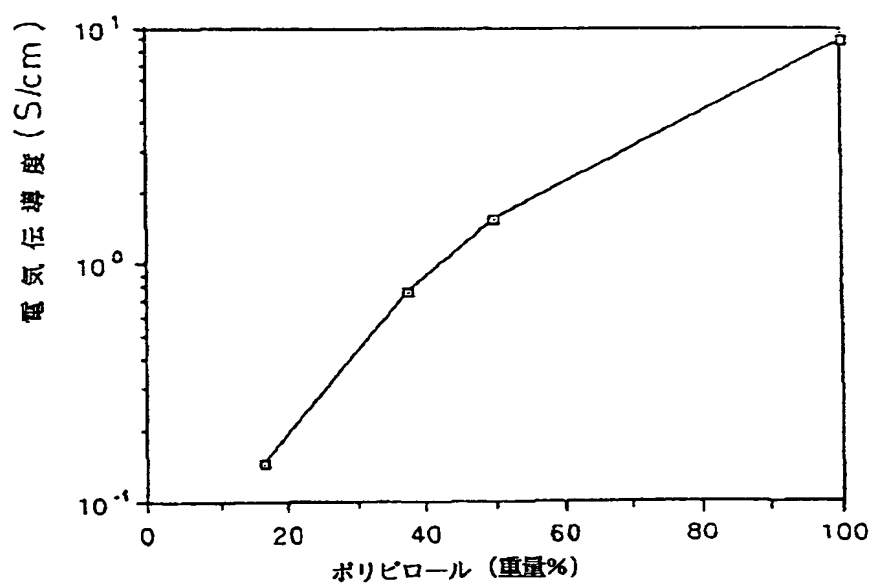
【図2】

FIG. 2



【図3】

FIG. 3



【手続補正書】

【提出日】1997年7月18日

【補正内容】

I. 明細書の欄

- (1) 明細書3頁下から3行に記載の「グラフ」を「グラム」と補正する。
- (2) 同6頁9行に記載の「剤を、好」を「剤を、ポリピロールモノマー1mol当り0.05～0.5mol、好」と補正する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR 95/00120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC ⁶ : C 08 G 61/12 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC ⁶ : C 08 G 61/12 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPIL		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 413 382 A1 (SOLVAY & CIE, COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE) 20 February 1991 (20.02.91), claims; example 4A.	1, 3, 6
A	EP 0 380 726 A1 (ROCKWELL INTERNATIONAL CORP.) 08 August 1990 (08.08.90), claims.	1, 3, 6
A	US 4 552 927 A (WARREN) 12 November 1985 (12.11.85), claims.	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 November 1995 (15.11.95)		Date of mailing of the international search report 05 December 1995 (05.12.95)
Name and mailing address of the ISA/AT AUSTRIAN PATENT OFFICE Kohlmarkt 8-10 A-1014 Vienna Facsimile No. 1/53424/535		Authorized officer Weigerstorfer e.h. Telephone No. 1/53424/221

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.